

수동 수질시료채취장치(PWSD) 흡착제별 미량유해물질 흡착효율 평가: PWSD-퇴적물 상관성 분석

이인석^{1†} · 오정은²

¹국립수산과학원 남동해수산연구소, ²부산대학교 화공생명·환경공학부

Evaluation of the Adsorption Efficiencies of PWSD Adsorbents for Micropollutants: Correlation Analysis between PWSD and the Sediment

In-Seok Lee^{1†} and Jeong-Eun Oh²

¹*Southeast Sea Fisheries Research Institute, National Institute of Fisheries Science, Tongyeong, 53085, Korea*

²*Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea*

Received October 22, 2019 / Revised November 6, 2019 / Accepted November 19, 2019

To evaluate the effectiveness of an olive oil adsorbent as an alternative adsorbent to triolein, we applied a Passive water-sampling device (PWSD) equipped with olive oil and triolein adsorbents to the highly polluted Geumho River basin. The olive oil adsorbent showed similar adsorption efficiencies (adsorption amount and pattern) for various micropollutants [i.e., brominated flame retardants (BFRs) and synthetic musk compounds (SMCs)] having different physico-chemical properties compared to the triolein adsorbent. The adsorption amount of the olive oil adsorbent for Σ_2 PBDEs ranged between 95 and 110%, Σ_3 HBCDs ranged between 91 and 105%, TBBPA ranged between 100 and 125%, and SMCs ranged between 110 to 125% compared to the triolein adsorbent. The adsorption patterns of each micropollutant in the olive oil adsorbent were quite similar to those in the triolein adsorbent, whereas the adsorption patterns in the adsorbents were somewhat different compared to those in the sediment according to the physico-chemical properties of each micropollutant. The concentration levels of BFRs in the Geumho River basin were mainly affected from the wastewater composition (i.e., textile, fabric, dyeing, and chemicals) of the influents of the sewage treatment plant (STP), whereas SMCs were estimated to be affected by the capacity of the STP and the discharging flow rate of the stream to the river. Therefore, we concluded that the olive oil adsorbent-containing PWSD is a highly cost-effective adsorbent compared to triolein for performing long-term monitoring of lipophilic micropollutants that have various physico-chemical properties (e.g., $\log K_{ow}$ between 4 and 10).

Key words: PWSD, Micropollutants, Adsorption efficiency, Geumho River basin, Sediment, Correlation

1. 서 론

브롬화방염제류(Brominated flame retardants, BFRs)는 일상생활에서 많이 사용되는 컴퓨터, TV와 같은 전자제품, 건축용 자재 및 각종 플라스틱 등 매우 다양한 산업용 제품에는 제품의 가연성 및 이로 인한 피해를 최소화하기 위해 사용되어 왔다.¹⁾ 국내의 경우, 다양한 BFRs 중 PBDEs(Polybrominated diphenyl

ethers), HBCDs(Hexabromocyclododecanes) 및 TBBPA (Tetrabromobisphenol A)가 많이 사용되어 왔다.²⁾ 그러나 과거 높은 경제성을 지닌 절연유로 사용된 바 있는 폴리염화비페닐류가 환경 및 인체에 대한 독성을 지닌 것으로 인해 사용이 중단된 것처럼 BFRs 역시 높은 경제성에도 불구하고, 환경에 유해하다는 결과가 지속적으로 발표됨으로 인해 이의 사용에 있어 규제의 목소리가 높아졌으며, PBDEs와 HBCDs는 각각 2009년

[†]To whom correspondence should be addressed.

과 2013년에 잔류성유기오염물질로 지정되었다.³⁾ PBDEs의 경우 환경 중에서 잘 분해되지 않기 때문에 환경 중 잔류성이 매우 큰 것으로 알려져 있으며, penta-, octa- 및 deca-BDE 모두 수계에 잔류하는 것으로 조사되었고, penta-BDE는 생물축적성이 높으며 deca-BDE는 환경에 노출된 후 분해되어 다른 물질로 바뀐 후 축적될 수 있는 것으로 보고되었다.⁴⁾ HBCDs 역시 대기, 저질 및 생체 뿐 아니라 환경잔류성과 장거리 이동성으로 인해 북극의 생태계에도 잔류하는 것이 확인되었으며, 동물실험 결과에서 HBCDs가 non-mutagenic 메커니즘에 따라 암을 유발할 수 있으며, thyroid hormone을 교란할 수 있다는 등의 위해성 결과도 보고되었다.^{5,6)} TBBPA에 대한 유해성은 확정된 바는 없으나, TBBPA가 발암물질인 bisphenol-A로 잠정적인 분해를 일으킬 수 있다는 것을 포함해 끊임없이 유해성에 대한 논란이 되고 있다.^{1,7)} 합성사향류(Synthetic musk compounds, SMCs)는 생활용품이나 개인위생용품에 첨가되는 물질 중 제품의 향기를 내기 위해 첨가되는 물질로 최근 새로운 유해물질로 간주되어 환경 중에서의 잔류성 및 위해성에 대해 많은 연구가 진행되었다.⁸⁾ 인체에서의 검출은 성별 및 연령과는 무관하며, 이들의 친지질성(lipophilic) 때문에 인체 내의 다른 조직 보다 지방(adipose)에서 가장 높은 농도로 검출되었다고 보고되었으며, 여성 호르몬인 에스트로젠과 유사한 작용을 하는 것으로 나타나 일종의 내분비 장애효과를 유발한다고 알려져 있다.⁹⁾ SMCs는 향수, 화장품, 로션뿐만 아니라 면도용 크림, 샴푸, 비누, 탈취제 등과 같은 개인위생용품, 섬유 유연제, 세제, 공기 정화제 및 가정용 세정제에 이르는 다양한 가정용품에는 SMCs 물질이 첨가되어 제조되고 있기 때문에 하수의 영향을 크게 받는 물질로 분류될 수 있다.^{8,10)}

하천에서 이러한 다양한 미량유해물질 잔류수준을 평가하는 방법으로 전통적인 그랩 샘플링(grab sampling) 방법이 있지만, 최근에는 수동 수질시료채취장치(Passive Water-sampling Device, PWSD)를 이용한 수중 미량유해물질 흡착에 관한 연구는 국내외적으로 많이 이루어지고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ PWSD는 다수의 정점에 장기간 설치가 가능하기 때문에 그랩 샘플링의 단편적인 농도 제공의 한계를 보완할 수 있는 장점이 있다.¹⁵⁾ 다만 1회 샘플링에 소모되는 비용이 미량유해물질 흡착을 위해 PWSD 장착되는 흡착제 비용(\$20/회)이 높은 단점이 있지만, 본 연구진은 선행연구를 통해 상용 PWSD에 사용되는 트리올레인(triolein) 흡착제와 비교해 비용효과적인 흡

착제로 올리브 오일(olive oil)을 적용한 바 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 다환방향족탄화수소류(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)에 대해 적용되었던 선행연구에서 나아가 다양한 물리화학적 성상을 지닌 BFRs과 SMCs에 대해 트리올레인과 올리브 오일 흡착제의 흡착패턴 비교를 통한 흡착효율 평가를 수행하고자 하였다.

본 연구의 대상물질(BFRs과 SMCs)에 대한 PWSD 노출평가를 위해 다양한 산업공단과 하수처리장이 산재해 있으며 여러 미량유해물질에 대한 오염우심지역으로 알려진 금호강 수계에 적용하였다. 금호강 수계에 대한 PWSD 적용을 통해 1) 수중 BFRs의 정점별 농도 변화를 평가하였으며, 2) 두 종류의 PWSD 흡착제(올리브 오일과 트리올레인)의 미량유해물질별 흡착효율 비교를 수행하였다. 또한 3) PWSD에 흡착된 미량유해물질과 퇴적물 중 미량유해물질의 잔류량과 분포패턴의 상관성을 평가하였다. 최종적으로 본 연구를 통해 다양한 미량유해물질에 대한 PWSD 적용에 있어 트리올레인과 비교해 비용효과적인 대체 흡착제로서의 올리브 오일 흡착효율을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. PWSD 설치 및 회수

본 연구에서 적용한 PWSD는 선행연구¹⁴⁾와 동일한 canister에 미량유해물질별 흡착패턴 비교를 위한 트리올레인과 올리브 오일이 각각 충전된 SPMD(Semipermeable membrane device)를 장착한 형태였다. PWSD의 설치는 국내 하천 중 오염도가 높다고 알려진 금호강을 대상으로 하였으며, 하천의 발원지에 가까운 상류(오염원이 존재하지 않는 정점, 대조군)에 설치하고, 이후로는 하수처리 용량이 큰 하수처리장의 방류수가 유입되는 지천 이후에 설치하였다(Table 1, Fig. 1). 해당 정점은 신천(신천 하수처리장 포함 68만 m³/day 이상 처리) 및 달서천(달서천, 북부 하수처리장 포함 57만 m³/day 처리) 합류 후 정점이다(Table 1 참조). 또한 금호강에 합류하지는 않지만, 낙동강 본류에 직접 합류하는 하천으로 오염도가 높은 진천천(서부 하수처리장 52만 m³/day 처리)을 조사대상 정점으로 하였다. 네 정점에 PWSDs를 2010년 1월 11일에 설치하여 2월 1일까지 약 3주간 설치한 후 회수하였다(Table 1). 또한 퇴적물과의 PWSDs에 흡착되는 미량유해물질별 상관성을 평가하기 위해 동일 정점에서 퇴적물을 채취하였으며 PWSD 설치일과 회수일에 각각 채취한 시료를 혼합하

Table 1. Characteristics of the sampling sites, labels, sampling period and affecting STP and information about them

Site	Label	Sampling period	STP*	Capacity (m ³ /day)	Source
Hwangjeong-gyo	S-1	21 days	-	-	-
Joya-gyo	S-2	20 days + 21 h	A	10,000	Sewage (100%)
			B	40,000	
			C	47,000	
			D	680,000	
			E	45,000	
Haeryang-gyo	S-3	20 days + 20 h + 20 min	F	400,000	Sewage : Wastewater (50:50)
			G	170,000	
Jincheon stream	S-4	20 days + 21 h + 30 min	H	520,000	Sewage : Wastewater (50:50)

*STP : Sewage treatment plant affecting the sampling sites



Fig. 1. Locations of the sampling sites and STPs around the Geumho River basin.

여 정점별 퇴적물 시료로 하였다.

2.2. SPMD 멤브레인 내 농축된 물질 회수

SPMD 회수 및 전처리는 Huckins 등¹⁵⁾을 참고하였으며, 이전 연구에서 기술한 바와 같다.¹⁴⁾ 간단히 요약하면 트리올레인과 올리브 오일 흡착제를 충전했던 SPMD 멤브레인(membrane)을 PWS canister에서 회수하여 증류수에 담근 후 표면의 조류와 기타 이물질을 부드러운 솔로 가볍게 문질러 제거하였다. 무기물 제거를 위해 헥산으로 세정한(hexane-rinsed) 1 N 염산 용액에 30초간 담그는 과정을 수행하였다. 이러한 과정이 완료된 멤브레인은 아세톤, 이소프로판올 순서로 수분을 제거하였다. 후에서 건조한 멤브레인은 헥산 500 mL에 16시간 (18°C) 동안 투석(dialysis)하고 Hx을 회수한 뒤, 추가 헥산 500 mL로 16시간 (18°C) 투석하여 멤브레인 내에 흡착된 물질을 회수하였다. 회수한 용액은 10 mL로 농축하였으며, 이 중 1 mL를 PBDEs 분석용, 1 mL를 HBCDs/TBBPA 분석용, 1 mL를 SMCs 분석용 시료로 하였다.

2.3. BFRs 분석용 퇴적물 시료 준비

금호강 수계에 설치한 PWSDs에 흡착된 BFRs과 동일 정점의 퇴적물에서의 미량유해물질 분포패턴에 대한 상관성을 평가하기 위해 PWSDs를 설치한 동일 정점에서 퇴적물(표층 2 cm 깊이)을 채취하였다. 채취된 퇴적물은 균질화 후 동결 건조한 것을 곱게 갈아서 230 mesh(63 µm)로 체 거름 하였다. 준비된 시료는 디클로로메탄: 헥산(DCM:Hx, 3:1) 혼합된 용매를 이용하여 30 g을 속슬렛 추출한 후 농축하여 10 mL로 하였다. 농축한 시료는 황 제거를 위해 활성구리 처리를 한 후 3 mL로 하여 각 1 mL를 PBDEs, HBCDs/TBBPA, SMCs 분석용 시료로 하였다.

2.4. 브롬화난연제류 및 합성사랑류 분석방법

준비된 PWS와 퇴적물 시료는 각 1 mL를 PBDEs와 HBCDs/TBBPA 분석용 시료로 하였다. 3종 BFRs 분석을 위한 분석방법은 Lee 등¹⁾에 자세히 나타나 있다. 간단히 기술하면 PBDE 분석시료는 정량용 내부표준물질(MBDE-MXE; Wellington Laboratories, Guelph,

Canada)을 주입하고 무수황산나트륨(Wako chemicals, Japan) 1g - 중성 실리카겔(neutral, 70-230 mesh; Merck, Darmstadt, Germany) 1g, 2%(w/w) 1M 수산화칼륨 실리카겔 1g - 중성 실리카겔 3g, 44%(w/w) 황산 실리카겔 3g - 22%(w/w) 황산 실리카겔 1g - 중성 실리카겔 2g - 10%(w/w) 질산은 실리카겔 1g - 중성 실리카겔 1g - 무수황산나트륨 1g이 충전된 다층실리카겔 컬럼을 Hx:DCM (9:1) 200 mL로 용출시켰다. 농축한 시료는 알루미늄 (neutral, 70-230 mesh, Merck) 컬럼을 Hx:DCM (1:3) 250 mL로 용출하고 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질 (MBDE-138, Wellington Laboratories) 하여 기기분석용 시료로 하였다. Mono- 부터 deca-BDE 27종 (BDE 3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 207, 209)은 DB-5HT 모세관 컬럼 (J&W Scientific, Palo Alto, CA, USA)이 장착된 가스크로마토그래프-고분해능질량분석기 (HRGC-HRMS, JMS-800D, JEOL, Japan)로 분석하였으며, 기기분석 조건을 Table 2에 나타냈다.

HBCDs(α -, β -, γ -)/TBBPA는 정량용 내부표준물질 ($^{13}\text{C}_{12}$ -labeled TBBPA, Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA, USA; $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled α -, β -, γ -HBCD, Cambridge Isotope Laboratories)를 주입한 후 비활성 (1.5%, w/w) 실리카겔 6g이 충전된 컬럼을 Hx:DCM (1:1) 200 mL로 용출하였다. 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질 (Fenoprop, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany)을 주입한 시료는 ZORBAX (Eclipse XDB-C18 column, 4.6×150 mm i.d., $3.5 \mu\text{m}$ particle size,

Table 3. Instrumental conditions for TBBPA/HBCDs analysis by LC-MS/MS

Conditions	
Column	ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6×150 mm, $1.8 \mu\text{m}$)
Mobile phase	A: Methanol B: 10 mM Ammonium Acetate
Gradient	Time (min) 0 5 14 14.5 19.5 Solvent B (%) 90 5 5 90 90
Flow rate	300 $\mu\text{L}/\text{min}$
Injection volume	10 μL
Column temp.	35°C
Ionization mode	Negative ion electrospray
Gas temp.	350°C (Sheath: 350°C)
Gas flow	8 L/min (Sheath: 12 L/min)
Capillary voltage	3,500 V
Nebulizer	50 psi

Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)이 장착된 액체크로마토그래프-삼중사중극자질량분석기 (LC-MS/MS, Agilent 1200 HPLC/6460 QQQ, USA)로 분석하였으며, 기기분석 조건을 Table 3에 나타냈다.

SMCs 분석방법은 Lee 등⁹⁾에 따라 수행하였으며, 정제용 시료 1 mL에 정제용 내부표준물질(AHTN- d_3 , Musk xylene- d_{15} ; Dr. Ehrenstorfer GmbH)를 주입 후 비활성 (3%, w/w) 실리카겔이 충전된 정제컬럼을 Hx:DCM (1:1) 150 mL로 용출하였다. 이를 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질(phenanthrene- d_{10} ; AccuStandard inc., CT, USA)을 주입하여 가스크로마토그래프-질량분석기 [GC (model 6890)-MSD (model 5973), Agilent Technologies]

Table 2. Instrumental conditions for PBDEs analysis by HRGC/HRMS

Conditions	
Column	DB-5HT (15 m length \times 0.25 mm I.D. \times 0.10 μm film thickness)
Carrier gas	He (99.9999%) at 1.0 mL/min
Injection Temp.	280°C
Injection mode	Splitless, 2 μL injection
Oven Temp. program	Mono- to hepta-BDE: 100°C(5 min) \rightarrow 40°C/min \rightarrow 200°C(5.5 min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 320°C(5 min) Octa- to deca-BDE: 100°C(1 min) \rightarrow 25°C/min \rightarrow 320°C(5 min)
Interface Temp.	270°C
Ionization mode	Electron impact ionization
Ionization voltage	30-40 eV
Accel. voltage	10 kV
Resolution	> 10,000
Detection mode	Selected ion monitoring

Table 4. Instrumental conditions for SMCs analysis by GC/MSD

Conditions	
Column	DB-5MS (30 m length * 0.32 mm I.D. * 0.25 μ m film thickness)
Carrier gas	He (99.9999%) at 1.0 mL/min
GC Injection Temp.	280°C
Injection mode	Splitless, 2 μ L injection
Oven Temp. program	50°C(2 min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 150°C \rightarrow 2°C/min \rightarrow 190°C \rightarrow 25°C/min \rightarrow 300°C(10 min)
Interface Temp.	300°C
Ionization mode	Electron impact ionization
MSD Electron energy	70 eV
Ion source Temp.	230°C
Detection mode	Selected ion monitoring

로 분석하였으며, 기기분석 조건을 Table 4에 나타냈다.

2.5. 정도관리

실린지 첨가용 내부표준물질에 대한 PBDEs 회수율은 40-100%로 US.EPA method 1614¹⁶⁾에서 제시한 기준 (tri to hepta-BDE, 25-150%; BDE209, 20-200%)을 만족하였다. HBCDs, TBBPA 및 SMCs 회수율은 각각 60-120%, 70-110%, 80-90%였다. 물질별 검출한계는 S/N 비 (signal to noise ratio)의 3 이상으로 산정하였으며, Mono-에서 nona-BDEs는 1.0-20 pg/g, BDE209 40 pg/g, HBCDs 5.0-25 pg/g, TBBPA 50 pg/g, SMCs 0.1-0.2 ng/g이었다. PBDEs, HBCDs 및 SMCs 분석방법 검증을 위해 참조표준물질 (NIST SRM 2585, Gaithersburg, MD, USA)을 분석한 결과, 제시값을 만족하였다.

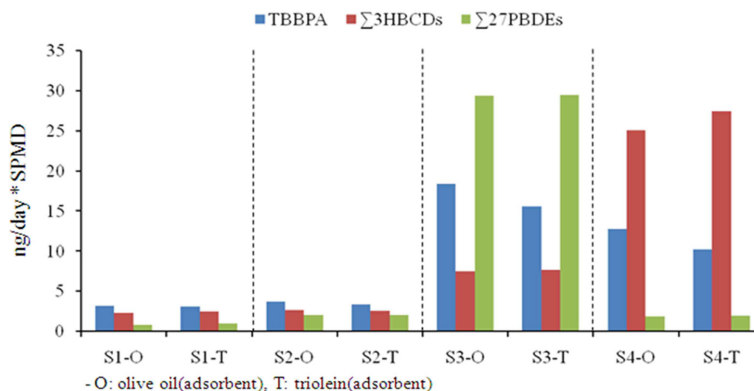
3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제별 미량유해물질 흡착량 비교 및 정점별 농도 비교

본 연구에서는 선행연구에서 트리올레인 흡착제와 비

교해 PAHs 흡착효율이 검증된 바 있는 올리브 오일 흡착제에 대해 다양한 물리화학적 성상을 지닌 미량유해물질 흡착패턴을 비교하였다. 각 물질의 농도는 PWSD 흡착제(올리브 오일과 트리올레인)당 하루에 흡착되는 대상물질 양(ng)으로 산정하였다. 트리올레인에 대해 올리브 오일에 흡착된 BRFs 흡착량을 비교한 결과 TBBPA 100-125%, Σ_3 HBCDs 91-105%, Σ_{27} PBDEs 95-110%로 올리브 오일 흡착제의 BFRs 흡착능이 트리올레인과 비교해 유사함을 보였으며, SMCs는 올리브 오일에서 트리올레인과 비교해 110-125%의 흡착량을 보였다(Fig. 2).

올리브 오일에 흡착된 미량유해물질 농도(ng/day·SPMD)를 정점별로 비교해 보면 BFRs은 Fig. 2와 같이 금호강 상류 정점인 S1에 비해 S2 정점의 농도 수준은 유사하나, S3 정점에서 높은 농도 증가를 보인다. 이는 금호강 본류인 S2와 S3 정점으로 유입되는 주요 본류인 신천과 달서천의 유량은 10 m³/sec 수준으로 유사하지만, 각 하천으로 배출되는 하수처리장 유입수의 성상 차이에 인한 것으로 판단된다. 각 하수처리장은 유입원 성상을 Table 1에 나타내었는데 금호강 본류

**Fig. 2.** Accumulation concentrations of BFRs in the PWSD.

S2 정점으로 합류하는 하천들의 경우 80만톤 이상의 하수처리 용량이지만 그 유입수의 성상이 가정하수이다. 이에 반해 S3 정점으로 합류하는 달서천에 방류하는 하수처리장의 경우 유입수에 가정하수 외에도 대구3공단, 서대구 공단, 염색공단 등에서 배출되는 제직, 섬유, 염색 및 화학 업체의 폐수가 약 50% 포함된 것으로 나타났다.¹⁷⁾ 한국과학기술정보연구원 보고서¹⁸⁾에 의하면 국내 브롬화난연제의 수요량은 전체 난연제 시장의 50% 이상을 차지하고 있으며, 대부분 섬유 및 화학관련 업체에서 사용된다고 알려져 있다. Kim 등¹⁹⁾은 PBDEs, HBCDs, TBBPA가 다양한 산업시설로부터 폐수처리장으로 다량 유입되며, 처리공정을 거친 방류수의 농도조차 하수처리장 유입수에 비해 높은 것으로 보고하고 있다. 또한 Hwang 등²⁾은 섬유, 염색업체 폐수 슬러지에서 하수 슬러지 보다 높은 BFRs이 함유되었음을 보고한 바 있다. 이와 같은 하수처리장 방류수 성상이 금호강에 잔류하는 BFRs 잔류량에 영향을 주는 것으로 평가된다. S4 정점은 금호강 본류에 합류되지는 않지만 성서공단 폐수와 성서사업소(생활폐기물 소각장)의 영향을 받을 것으로 생각되는 정점이다. 진천천에 방류하는 서부 하폐수처리장(Table 1, H)의 경우 단일 처리장으로 하루에 52 m³/day의 대용량을 처리하는 곳으로 대구 서부 지역 하수와 더불어 성서공단 폐수도 주요 유입원으로 나타났다. S4 정점은 금호강 본류의 S3 정점과 달리 3종의 BFRs 중 HBCDs가 높은 농도를 보였는데 성서공단은 조립금속, 화학, 섬유관련 업체가 밀집해 있는 것으로 나타났다.²⁰⁾ 이에 비해 SMCs는 상류인 S1 정점에서는 검출량이 낮지만, 여러 하수처리장의 영향을 받는 S2, S3 정점으로 갈수록 농도가 증가되는 양상을 보였다(Fig. 3). S4 정점의 경우 서부 하폐수처리장의 처리용량이 높은 것과 더불어 진천천의 유량이 금호강 본류에 비해 상대적으로 적어(약 2 m³/sec), 더

높은 SMCs 잔류량을 보이는 것으로 판단된다.

이를 통해 금호강 수계 BFR 잔류량은 하수보다는 폐수의 영향을 더 많이 받고, SMCs는 하수의 영향을 더 많이 받고 있는 것으로 평가할 수 있다. 또한 금호강 수계에 위치한 공단의 업종에 따른 폐수의 성상에 따라 BFR 종류별 잔류수준이 다르게 나타나며, 수계로 배출수를 방류하는 하수처리장의 처리용량과 유량에 따라 SMCs 잔류수준이 다르다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 흡착제별 미량유해물질 흡착패턴 비교 및 퇴적물 중 분포패턴과 비교

3.1의 결과를 통해, PAHs 외에 BFRs과 SMCs에 대해서도 PWSD가 효과적으로 적용될 수 있음을 흡착량 평가를 통해 확인하였다. 그러나 이는 각 대상물질 그룹의 총 농도 결과에 의한 것으로 올리브 오일의 트리올레인 흡착제에 대한 BFRs과 SMCs 흡착성능 평가에 있어 흡착량과 더불어 중요한 것이 흡착패턴이다. BFRs 중 HBCDs는 3개의 이성질체가 존재하며, PBDEs는 대상 이성질체가 27종이며, SMCs는 HHCb, AHTN, Musk xylene(MX), Musk ketone(MK) 4종이다. 이 경우 각 미량유해물질의 물리화학적 구조에 의해 같은 그룹이라고 하더라도, HBCDs는 이성질체의 구조(isomeric composition), PBDEs는 이성질체의 구조 외에도 브롬(bromine)의 수에 따라 증기압과 옥탄올-물 분배계수(log K_{ow}) 값 등이 달라지기 때문에^{1,3,4,21)} 환경 중에서 각각 다른 거동을 하며, SMCs도 서로 다른 log K_{ow} 값에 영향을 받아 다른 거동을 할 것으로 평가된다.⁸⁾ 따라서 생물모방 기법(biomimetic tool)인 트리올레인 흡착제 충전 SPMD와 이에 대해 경제성을 고려한 대체 기법(alternative tool)인 올리브 오일 흡착제 충전 SPMD의 각 미량유해물질 그룹별 이성질체의 분포패턴 평가는 올리브 오일 흡착제의 효율을 평가하는 중요한 척도로 평가될 수 있다. 또한 미량유해물질이 침적(deposition)되어 있는 퇴적물 중 미량유해물질별 패턴이 동시에 평가될 수 있다면 수환경 중 미량유해물질의 분포를 예측할 수 있는 의미 있는 연구결과를 나타낼 수 있다. 이를 위해 두 종류의 흡착제와 동일 정점 퇴적물 중 미량유해물질 이성질체 분포패턴을 평가하였다.

PBDEs는 27종의 이성질체에 대해 흡착제의 종류에 관계없이 올리브 오일과 트리올레인 흡착제에서 유사한 PBDE 이성질체 분포패턴을 보였다(Fig. 4). 퇴적물에 비교에서는 상대적으로 저분자량 PBDE 이성질체(penta-BDEs 동족체 이하)의 경우 PWSD에 비해 분포

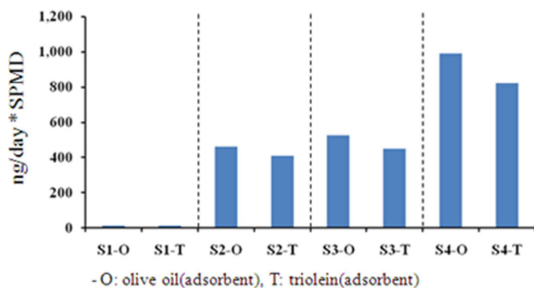


Fig. 3. Accumulation concentrations of the four SMCs in the PWSD.

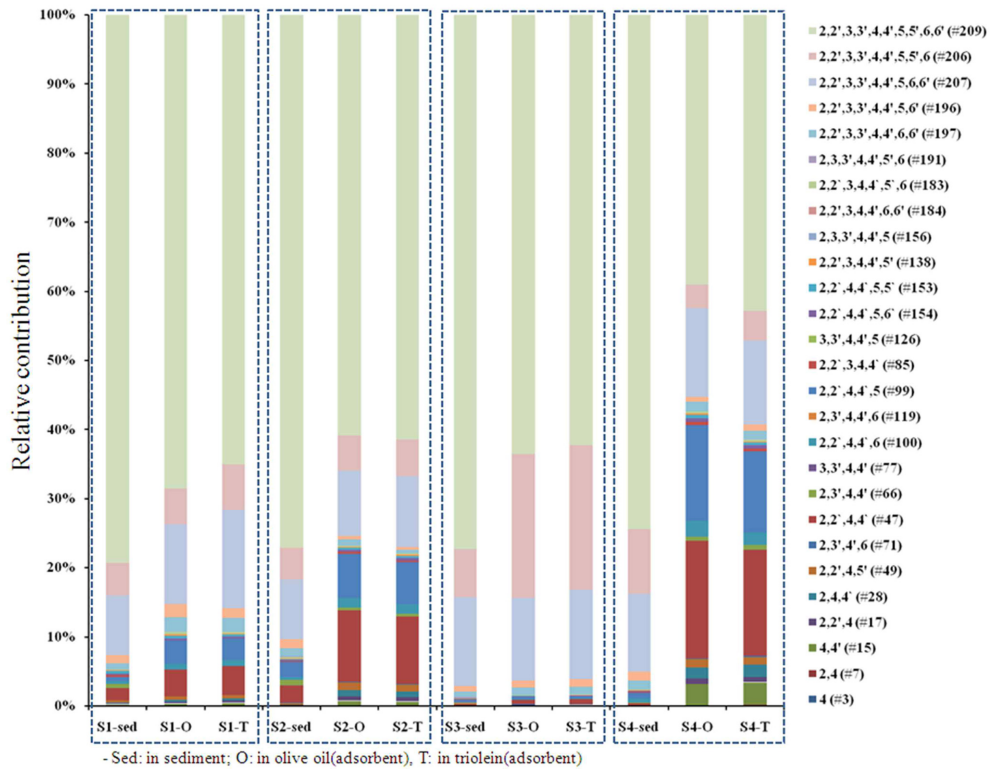


Fig. 4. Relative contributions of PBDE congeners in the PWSD adsorbents (olive oil and triolein) and sediments.

비율에 있어 확연한 차이를 보였다. 4정점의 퇴적물 모두에서 nona-, deca-PBDEs가 90% 이상의 분포를 보였으나, PWSD의 경우 S3를 제외하고는 penta-BDE 동족체 이하가 차지하는 분포비율이 10-40% 수준으로 퇴적물에 비해 높았다. 이는 서로 다른 $\log K_{ow}$ 값(tri-, 4.28; tetra-, 5.87-6.16; penta-, 6.64-6.97; octa-, 8.35-8.90; deca-, 9.97)⁴⁾의 영향에 의한 수환경 중 거동 차이로 판단되며, 이는 생물체에 비해 퇴적물에서 고분자량 PBDEs가 상대적으로 높게 검출되는 기존의 연구결과들과 같은 맥락으로 평가된다.

HBCDs는 α -, β -, γ - 이성질체가 stereomer의 위치에 따른 isomeric composition의 차이를 보일 뿐 $\log K_{ow}$ 값의 차이를 보이지는 않는다.²¹⁾ 그러나 방염제로 사용되는 상업용 제품(technical product)의 구성에 있어 γ -HBCD가 70%, β -HBCD가 20%, α -HBCD가 10%이며, 환경 중 분포에 관한 기존 연구 결과^{1,3)}에 따르면, 퇴적물이나 토양 같은 고상(solid-type) 매체에서는 technical product와 거의 유사한 분포를 보이며, 생물체에서는 α -HBCD의 비율이 70% 이상, β -나 γ -의 비율이 10% 수준인 것으로 알려져 있다. 최근 HBCDs 분포패턴 연구

결과⁶⁾를 보면 국내 하천 퇴적물 중 γ -HBCD가 54-78% 수준이며, 이는 본 연구의 금호강 S1-S3의 퇴적물의 결과(65-72%)와 유사하다(Fig. 5 위). 반면 진천천(S4)의 퇴적물에서 α -HBCD 비율이 다른 정점과 비교해 45% 수준으로 높게 나타났지만, 이는 하천 퇴적물과 같은 혐기성 조건에서 α -HBCD가 γ -HBCD에 비해 천천히 분해되기 때문인 것으로 판단된다.⁶⁾ PWSD에 흡착된 HBCD 이성질체 분포패턴은 정점에 관계없이 α -, β -, γ -HBCD가 1:1:1 정도의 비율을 보여 퇴적물 시료나 technical products의 구성비와는 다소 차이를 보였다. 이것이 HBCD 이성질체별 환경 중 거동 차이에 의한 것인지에 대한 것은 후속 연구가 필요할 것으로 평가된다. SMCs는 4종의 조사대상 물질 중 HHCb가 AHTN, MK에 비해 높은 비율로 검출되었으며 지점별로 검출된 세 종류의 SMCs의 분포패턴이 서로 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 5 아래). 이는 HHCb, AHTN, MK의 $\log K_{ow}$ 값이(5.9, 5.7, 4.3) 큰 차이를 보이지 않고, 국내 HHCb의 사용량이 전체 인공사향류 사용량의 80%(80 ton/day)을 차지하기 때문인 것으로 판단된다.^{9,10)} 이처럼 PBDEs, HBCDs 및 SMCs 모두에 대해 올리

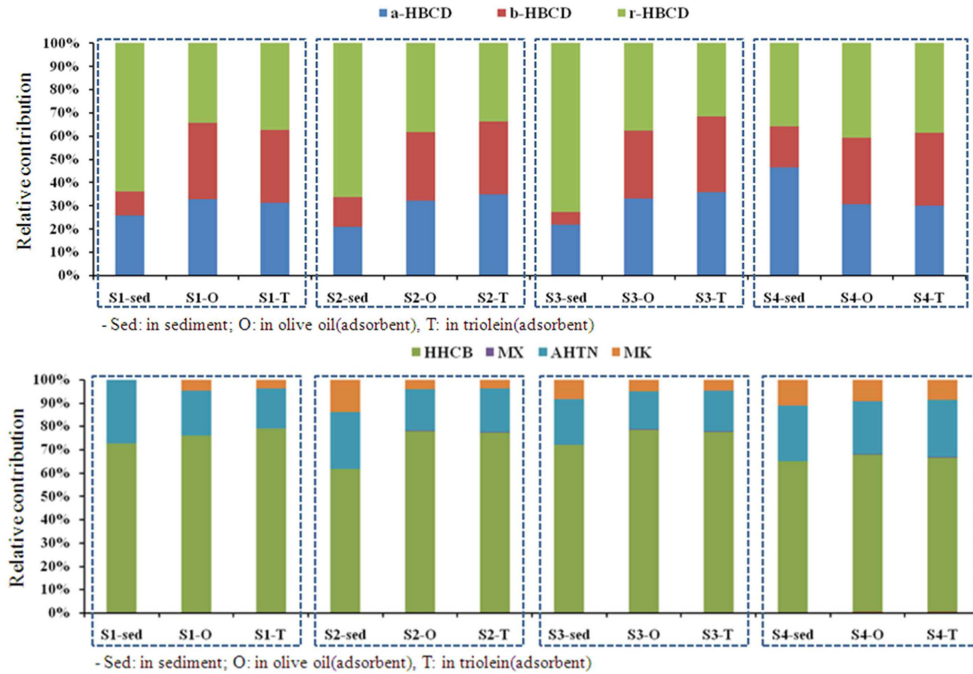


Fig. 5. Relative contributions of HBCD isomers (up) and four SMCs (down) in the PWSD adsorbents (olive oil and triolein) and sediments.

브 오일과 트리올레인 흡착제에 의한 흡착패턴은 유사하게 나타났다. 이를 통해 대상물질의 $\log K_{ow}$ 값이 4-10인 점을 감안하면 다양한 친지질성 미량유해물질에 대해 가격대비 경제성 있는 흡착제로 사용될 수 있음을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

3.3. PWSD와 퇴적물간 대상물질별 농도분포 상관성 평가

PWSD에 흡착된 대상물질별 농도와 퇴적물 중 대상물질별 농도와의 상관성을 평가한 결과, HBCDs를 제외한 대부분 물질에서 유의한 상관성을 보였다(Fig. 6).

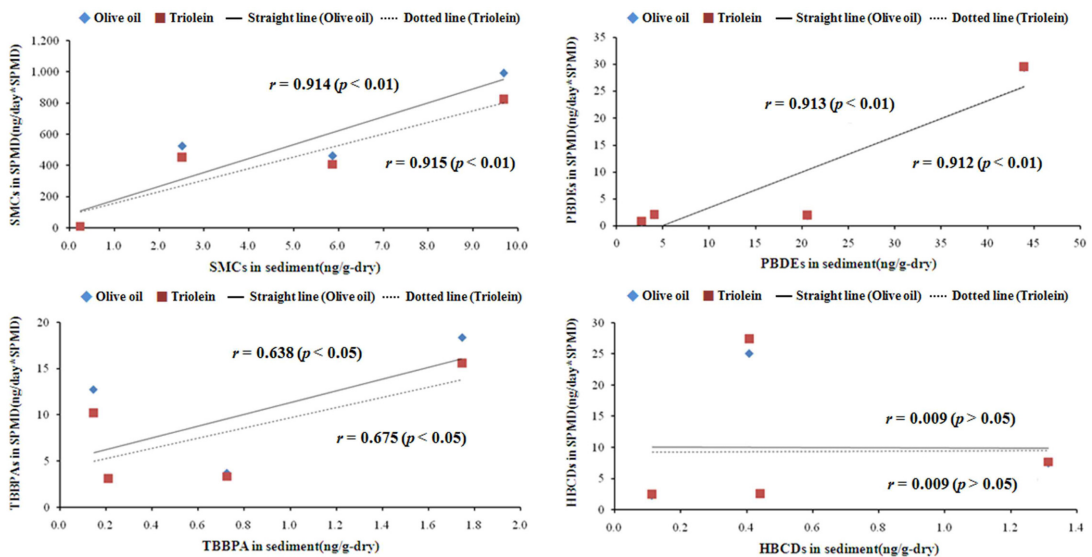


Fig. 6. Correlations of micropollutant concentrations between the PWSDs and sediments.

특히 SMCs와 PBDEs는 높은 상관관계($r > 0.9$)를 나타내었다. SMCs의 경우, PWSD와 퇴적물에서 HHCB의 농도가 대부분을 차지했기 때문에 이에 따른 높은 상관성으로 판단되며, PBDEs 역시 deca-BDE (BDE-209)와 nona-BDE(BDE-206, -207) 농도가 50-95%를 차지했기 때문에 이에 따른 것으로 판단된다. TBBPA는 단일 물질로 중간 정도의 상관성을 보였다. 이에 비해 HBCDs의 낮은 상관성은 진천천(S4) 정점에서 PWSD에 비해 퇴적물에서 낮은 농도인 것에 의한 것으로 이 정점을 제외하면 높은 상관성을 보인다($r > 0.9$). 현장조사에서 진천천은 오랜 기간 공단 방류수에 영향을 받아 오염이 진행되었을 것으로 평가되었으나, 유속이 다소 빠르고 퇴적환경에 있어 함수율이 높은 슬러지 형태를 보여 입자상에 의한 침적이 덜 진행된 것에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 진천천에서 PWSD에 흡착된 다른 미량유해물질에 비해 HBCDs의 농도 수준만이 퇴적물과 달리 다른 정점에 비해 10배 정도 높아 이것이 일시적인 현상인지 퇴적환경에 의한 영향인지에 대한 추후 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 선행연구에서 PAHs에 대한 올리브 오일 흡착제에 대해 트리올레인 흡착제와 흡착효율 비교한 것에서 확장하여, 다양한 물리화학적 성상을 지닌 미량유해물질 (BFRs과 SMCs)에 대해 흡착효율 비교를 하였다. 그 결과 올리브 오일이 트리올레인과 비교해 다양한 미량유해물질 흡착량과 흡착패턴에 있어 트리올레인과 유사한 것으로 나타났다. 따라서 올리브 오일이 트리올레인에 대한 비용효과적인 PWSD 대체 흡착제로서 물리화학적 성상이 다양한 미량유해물질 오염도 평가 (흡착량) 뿐 아니라, 이성질체 흡착패턴에 따른 생물모방 기법으로서도 활용될 수 있음을 보였다. 이는 올리브 오일 1회 적용 단가 (\$0.03)가 트리올레인과 비교해 0.2% 수준인 것을 감안한다면, 다수의 정점에 동시 설치하여 장기간 모니터링을 수행할 수 있어 간헐적으로 일어나는 다양한 유해물질에 의한 화학사고 발생 시 오염원 추적이 활용될 수 있을 것으로 평가된다.

PWSD는 그 활용성에 비해 트리올레인 흡착제의 높은 단가와 샘플러의 설치, 회수, 투석을 포함한 전처리 과정의 번거로움 등의 문제로 국내에서는 활용도가 낮다. 국외 사례를 본다면 미국 지질조사국에서는 넓은 국토 면적에 대한 미량유해물질 동시 모니터링을 위해

주요 하천에 장기간으로 PWSD를 설치하고 있다. 또한 PWSD 투석액에 대해 YES (Yeast estrogen screen)와 같은 독성평가를 수행하고 우선순위 오염물질 리스트를 작성하는 방식으로 활용하고 있다. 본 연구진에서도 동일한 체계로 PWSD를 활용하고자 하였으나, 오염도가 높다고 평가되었던 금호강 수계 조사정점의 PWSD 투석액에 대한 독성평가를 수행한 결과 유의한 독성발현을 보이지는 않았다. 향후 트리올레인 흡착제의 높은 적용 단가의 대체재로 올리브 오일 흡착제를 활용한 4대강 수계별 장기간 동시 모니터링으로 활용할 경우, 최근에 많이 연구되고 있는 비표적스크리닝 기법과 연계하여 수계별 주요 미량유해물질 조사 체계를 구축할 수 있을 것으로 평가된다. 이를 통해 빈번하게 발생하는 미량유해물질 사고에 대한 장기간 노출량 평가과 발생원 역추적 등으로도 활용될 수 있다. 나아가 PWSD가 수질과 퇴적물 중 잔류하는 미량유해물질에 영향을 받는 수생태계에 대한 생물모방 모니터링 기법으로서 수환경에 서식하는 저서생물 및 어패류의 생물농축 경향을 반영할 수 있는 효과적인 시스템으로 발전하면 생태독성관리 정책수립의 한 방안이 될 수 있다고도 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 국립수산과학원 수산과학연구소 사업(R2019046)의 지원으로 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. I. S. Lee, H. H. Kang U. J. Kim, and J. E. Oh, "Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009", *Chemosphere*, **2015**, 126, 18-24.
2. I. K. Hwang, H. H. Kang, I. S. Lee, and J. E. Oh, "Assessment of characteristic distribution of PCDD/Fs and BFRs in sludge generated at municipal and industrial wastewater treatment plants", *Chemosphere*, **2012**, 88, 888-894.
3. S. Y. Gu, K. I. Ekepehere, H. Y. Kim, I. S. Lee, D. H. Kim, G. Choo, and J. E. Oh, "Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation", *Science of the Total Environment*, **2017**, 601-602, 1182-1191.
4. I. S. Lee, K. S. Kim, S. J. Kim, J. J. Yoon, K. H. Choi, S. D. Choi, and J. E. Oh, "Evaluation of mono- to decabrominated diphenyl ethers in riverine sediment of Korea

- with special reference to the debromination of DeB-DE209”, *Science of the Total Environment*, **2012**, 432, 128-134.
5. A. Covaci, A. C. Gerecke, R. J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N. V. Heeb, H. Leslie, C. R. Allchin, and J. de Boer, “Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A review”, *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40(12), 3679-3688.
 6. J. W. Jeon, C. S. Kim, L. Kim, S. E. Lee, H. J. Kim, C. H. Lee, and S. D. Choi, “Distribution and diastereoisomeric profiles of hexabromocyclododecanes in air, water, soil, and sediment samples in South Korea: Application of an optimized analytical method”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2019**, 181, 321-329.
 7. G. Choo, I. S. Lee, and J. E. Oh, “Species and habitat-dependent accumulation and biomagnification of brominated flame retardants and PBDE metabolites”, *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 371, 175-182.
 8. I. S. Lee, U. J. Kim, J. E. Oh, M. Choi, and D. W. Hwang, “Comprehensive monitoring of synthetic musk compounds from freshwater to coastal environments in Korea: With consideration of ecological concerns and bioaccumulation”, *Science of the Total Environment*, **2014**, 470-471, 1502-1508.
 9. I. S. Lee, S. H. Lee, and J. E. Oh, “Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment”, *Water Research*, **2010**, 44, 214-222.
 10. R. Guo, I. S. Lee, U. J. Kim, and J. E. Oh, “Occurrence of synthetic musks in Korean sewage sludges”, *Science of the Total Environment*, **2010**, 408, 1634-1639.
 11. F. Stuer-Lauridsen, “Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment”, *Environmental Pollution*, **2005**, 136, 503-524.
 12. L. R. Zimmerman, E. M. Thurman, and K. C. Bastian, “Determination of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable 막브레인 devices”, *Science of the Total Environment*, **2000**, 248, 169-179.
 13. U. J. Kim, H. Y. Kim, A. David, I. S. Lee, and J. E. Oh, “Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compounds in urban river water in Korea compared with using conventional water grab samples”, *Science of the Total Environment*, **2014**, 470-471, 1537-1534.
 14. 이인석, 오정은 “수동 수질시료채취장치(Passive water-sampling device): 흡착제별 효율 비교와 수환경 적용”, *환경분석과 독성보건*, **2019**, 22(3), 154-159.
 15. J. N. Huckins, J. D. Petty, and K. Booij, “Monitors of Organic Chemicals in the Environment”, **2006**, 1st edition, 1-24, Springer, USA
 16. US EPA Method 1614, Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS, <http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/1614.pdf>, October 2019.
 17. 대구광역시 홈페이지 하수처리장 현황, <http://www.daegu.go.kr/env>, October 2019.
 18. 한국과학기술정보연구원(Korea Institute of Science and Technology Information, KISTI) 심층정보분석보고서, “난연제”, **2002**.
 19. U. J. Kim, I. S. Lee, and J. E. Oh, “Occurrence, removal and release characteristics of dissolved brominated flame retardants and their potential metabolites in various kinds of wastewater”, *Environmental Pollution*, **2016**, 218, 551-557.
 20. 대구환경공단 홈페이지 처리장 소개, <https://www.dgeic.or.kr>, October 2019.
 21. S. J. Hayward, Y. D. Lei, and F. Wania, “Comparative evaluation of three high performance liquid chromatography-based K_{ow} estimation methods for highly hydrophobic organic compounds: polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2006**, 25(8), 2018-2027.